Ueber die
Einwirkung von Natriumaethylat
auf
Isopropylparaconsäureaethylester.

Inaugural-Dissertation

der

mathematischen und naturwissenschaftlichen Facultät

der

Kaiser-Wilhelms-Universität Strassburg

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

ARTHUR W. BURWELL

aus **Cleveland, O., U. S. A.**

STRASSBURG.
Buchdruckerei C. Göller, Magdalenengasse 20
1892.

Die nachstehenden Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Kaiser-Wilhelms-Universität zu Strassburg unter Leitung des Herrn Prof. Fittig ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für seinen mir in so reichlichem Masse zu Teil gewordenen Beistand meinen bleibenden Dank auszusprechen.

TO MY FATHER AND MOTHER

IN ALL THANKFULNESS AND HONOR.

Einleitung.

Die drei isomeren Säuren, Ita-, Citra- und Mesaconsäure sind seit Jahren Gegenstand vieler ausführlicher Untersuchungen gewesen; und namentlich sind es die zwei letzteren Glieder dieser Gruppe, welche immer wieder zu erneutem Studium aufforderten durch ihre interessanten Isomerieverhältnisse, die nach den bisherigen Structurformeln unverständlich waren.

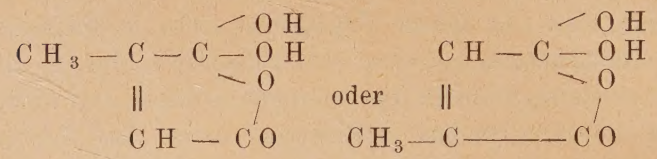
Bald erkannte man (Fittig, Ann. 188, 95), dass die Beziehungen zwischen diesen zwei Säuren wohl dieselben sein dürften wie die, welche zwischen Fumarsäure und Maleïnsäure bestehen; diese Annahme hat ihre Bestätigung gefunden durch die Arbeiten Bischoff's, welcher die Identität von Methylfumarsäure mit Mesaconsäure und Methylmaleïnsäure mit Citraconsäure (Ber. XXIII. 1939), und weiterhin die Identität von Aethylfumar- und -maleïnsäure mit Methylmesacon- und -citraconsäure (Ber. XXIV. 2017) nachwies.

Die Constitution dieser Säuren aber ist eigentlich heute noch eine schwebende Frage, obschon hierüber schon die verschiedensten Ansichten geäussert worden sind. Als interessant zu erwähnen wäre hier vielleicht die Annahme Markownikoff's (Ber. 9, 1441), der die Mesaconsäure für ein Polymeres der Citraconsäure erklärte — eine Annahme, die vieles für sich hat, da sie die geringe Reactionsfähigkeit der Mesaconsäure verständlich macht — die aber später widerlegt worden ist.

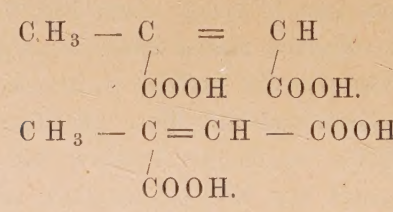
Fittig (Ann. 188, 95) überwand die Schwierigkeiten durch die Hypothese, dass die Maleïnsäure und

die Citraconsäure freie Valenzen besässen, während die Fumarsäure und die Mesaconsäure eine ächte doppelte Bindung der Kohlenstoffatome aufweisen sollten.

Da aber andere Chemiker die Existenz freier Valenzen nicht gerne zugeben wollten, so versuchte Anschütz (Ber. 13, 1541) den Thatsachen durch die Aufstellung einer Dioxylactonformel für die Citraconsäure



gerecht zu werden: der Mesaconsäure beliess er die allgemein anerkannte Constitutionsformel



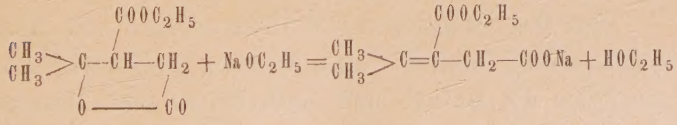
ander aufweisen, wie die nicht substituirten: ob nicht mit dem Fortschreiten zu höheren Gliedern gewisse Unterschiede wachsen oder vielleicht verschwinden würden; dadurch würden die Verschiedenheiten aufgeklärt und schliesslich vielleicht ihr Grund erkannt werden können.

Deshalb hat Fittig mit seinen Schülern die Arbeit unternommen, die Homologen der Ita-, Citra- und Mesaconsäure eingehend zu studiren.

Er gelangte zu diesen drei Isomeren von den substituirten Paraconsäuren aus und zwar auf 2 Wegen.

Einesteils geben diese Säuren bei der trockenen Destillation neben einer als Hauptprodukt auftretenden, ungesättigten, einbasischen Säure und einem mit dieser isomeren Lacton, die der Paraconsäure entsprechende und mit ihr isomere Citra- und Itaconsäure, freilich bei den höheren Homologen in sehr geringer Menge.

Anderenteils aber gehen die Aethylester der substituirten Paraconsäuren mit Natriumaethylat mit guter Ausbeute in das Natriumsalz des sauren Esters der mit der betreffenden Paraconsäure isomeren Itaconsäure über. Diese Reaction wurde zuerst von W. Roser (Ann. 220, 254) mit dem Aethylester der Terebinsäure (Dimethylparaconsäure) ausgeführt in der Hoffnung, eine dem Natracetessigester analoge Natriumverbindung und mit Hilfe dieser dann alkylsubstituirte Terebinsäure zu erhalten: er gelangte aber durch Verseifung des Productes zur Teraconsäure (Dimethylitaconsäure) und stellte demgemäss für die Reaction die Gleichung



auf.

Aus den mit Hilfe der Natriumaethylatreaction dar-

gestellten Itaconsäuren kann man durch trockene Destillation und Behandeln des Destillats mit Wasser die entsprechenden Citraconsäuren und aus diesen durch Behandeln mit Brom die Mesaconsäuren gewinnen. Auf diese Weise sind von den Homologen der Itaconsäure dargestellt worden: die Methyl- (Ann. 255, 41); Aethyl- (Glasser; Dissertation, Strassburg 1891); Propyl- (Ann. 256, 88, 107); Phenyl- (Ann. 256, 102) und die Dimethylitaconsäure (Teraconsäure) (Ann. 208, 50).

Die Untersuchung derselben hat schon sehr interessante Unterschiede zu Tage gefördert: so gehen bei der Reduction die unsubstituirte Itaconsäure, sowie die Methyl-, Aethyl-, Propyl- und Phenylitaconsäure in die entsprechenden substituirten Bernsteinsäuren über, während die Teraconsäure (Ann. 208, 55) und die Isobutylitaconsäure (Ann. 256, 73, 101, 107) dies nicht zu thun scheinen: mit rauchendem Bromwasserstoff giebt die unsubstituirte Itaconsäure eine einfach gebromte Brenzweinsäure,

$$CH_3=C(COOH)-CH_2-COOH + HBr = CH_2Br-CH(COOH)-CH_2-COOH$$

welche beim Kochen mit Wasser unter Lactonbildung die Paraconsäure liefert: auf gleiche Weise kann man auch Teraconsäure und Aethylitaconsäure in die entsprechende Paraconsäure umwandeln, während Propyl-, Isobutyl- und Phenylitaconsäure der gleichen Behandlung unterworfen keine oder nur sehr geringe Mengen von Paraconsäure ergeben.

Von den Homologen der Citraconsäure und Mesaconsäure sind durch Fittig's Arbeiten bis jetzt bekannt geworden die Methyl- und Aethylcitra- und Mesaconsäuren. Diese beiden Mesaconsäuren hat freilich Demarçay nebst mehreren höheren Homologon schon

früher beschrieben (Ann. chim.-phys. [5], 20, 433) doch unter anderen Namen und mit falschen empirischen Formeln und Constitutionsformeln, was auf unrichtige Analysen zurückzuführen ist. Demarçay's sogenannte Oxysäuren — Oxytetrin-, -pentin-, -hexin-, -isohexin- und -heptinsäure — sind später von anderen Chemikern untersucht worden, und so wurde bald ihre wahre Zusammensetzung und Constitution erkannt.

Gorbow (Ber. XXI, Ref. 180) gebührt das Verdienst, auf die Identität der Oxytetrinsäure mit der Mesaconsäure aufmerksam gemacht zu haben. Der präcise Nachweis dieser Identität ist durch Cloiz (Bull. soc. chim. [3], 3, 602) erbracht worden. Endlich hat Walden (Ber. XXIV, 2025) durch Versuche über das electrische Leitvermögen der Alkalisalze der betreffenden Säuren und namentlich durch ihre Ueberführung in die entsprechenden Citraconsäuren die Frage über die Identität der Oxysäuren mit den auf anderem Wege erhaltenen Mesaconsäuren endgültig entschieden.

Da die schon erlangten Resultate zeigten, dass das genaue Studium der homologen Ita-, Citra- und Mesaconsäuren zu höchst interessanten Ergebnissen führe, so werde ich, um unsere Kenntnisse in dieser Richtung zu fördern, im Nachstehenden meine Versuche über die Isopropyl substituirte Ita-, Citra- und Mesaconsäuren, die ich auf Veranlassung von Herrn Professor Fittig unternahm, beschreiben.

Darstellung des Isopropylparaconsäureesters.

Als Ausgangsmaterial für die Untersuchung wurde die schon von Zanner (Ann. 255, 86) beschriebene Isopropylparaconsäure benützt. Die durch Condensation von Isobutyraldehyd mit bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid dargestellte rohe Säure wurde zunächst von der Hauptmenge des Harzes durch Filtration der verdünnten wässerigen Lösung befreit und dann durch Umkrystallisiren aus Aether und Ligroïn leicht vollständig rein erhalten.

Da diese Krystallisationsmethode etwas ungewöhnlich ist, so dürfte eine nähere Beschreibung derselben hier am Platze sein.

Die ganz trockene, feste Säure wurde in möglichst wenig absolutem Aether aufgelöst und dann so lange Ligroïn (S. P. unter 100°) zugesetzt, bis sich die Flüssigkeit in zwei Schichten trennte, worauf die ziemlich helle obere Schicht sofort abgegossen wurde. Aus dieser setzten sich alsbald Krystalle an den Gefässwänden ab. Die zurückbleibende dunkle Schicht wurde nun wieder mit Aether versetzt, bis eine ganz homogene klare Lösung entstanden war; darauf wie vorhin Ligroïn zugegeben, und nun wieder die obere Schicht zu der ersten abgegossen.

Nach einigen Wiederholungen dieses Verfahrens blieb schliesslich eine ziemliche Menge schwarzen Schmutzes in dem Gefäss zurück, der sich in Aether nicht mehr auflöste.

Nach längerem Stehen ist fast die ganze Menge der Säure auskrystallisirt; man giesst dann die überstehende Flüssigkeit ab, wäscht die Krystalle mit wenig Ligroïn nach und giebt mehr Ligroïn zu der Mutterlauge hinzu: dadurch erhält man eine zweite Krystallisation und es bleibt beinahe keine Säure mehr in Lösung.

Nachdem die Säure zweimal in der eben angegebenen Weise behandelt ist, erweist sie sich als vollkommen rein und schmilzt bei 69° — 70° C oder bei schnellerem Erhitzen glatt bei 70° C.

Die so gereinigte Säure wurde nun zur Darstellung des Esters verwandt. Die trockene Säure wurde in der 4—5fachen Menge absoluten Alkohols aufgelöst, die Lösung unter Abhaltung der Luftfeuchtigkeit bei 0° C mit Salzsäure-Gas gesättigt, dann einige Zeit der Ruhe überlassen und nun die Salzsäure vertrieben. Hierauf wurde der Alkohol aus dem Salzbade möglichst vollständig abdestillirt, das zurückbleibende Gemisch mit kaltem Wasser versetzt und mit kohlensaurem Natrium schwach alkalisch gemacht, so dass nach tüchtigem Umschütteln die wässerige Schicht noch deutlich alkalisch reagirte.

Der Ester wurde nun mit alkoholfreiem Aether ausgeschüttelt und dann die aetherische Lösung mit einigen Stückchen geschmolzenen Chlorcalciums längere Zeit tüchtig geschüttelt und der Ruhe überlassen, bis sich die Flüssigkeit geklärt hatte: hierauf wurde filtrirt und jetzt erst der Aether abdestillirt.

Das Trocknen in aetherischer Lösung hat den Vorteil, dass dadurch die Auflösung von Chlorcalcium in dem vielleicht noch etwas Alkohol enthaltenden Ester vermieden wird. Der Ester wurde nun der Destillation unterworfen: das Thermometer stieg dabei rasch auf

282° C und blieb ganz konstant bei diesem Punkte bis fast die ganze Menge übergegangen war. Der so erhaltene Ester stellt eine schwach gelb gefärbte, etwas dicke Flüssigkeit dar, die schwerer als Wasser und darin wenig löslich ist. Er ist beinahe geruchlos und von brenzlichem Geschmack. Bei —19° C wird er sehr zähflüssig, aber nicht fest.

Bei der Analyse gaben 0,2225 g Ester: 0,4900 g CO_2 und 0,1582 g H_2O.

Berechnet für	Gefunden
$C_{10}\ H_{16}\ O_4$	
C 60,00 %	C 59,92
H 8,00 %	H 7,90.

Bei einer Darstellung erhielt ich aus 10 g der reinen Säure 8 g reinen Esters und gewann den berechneten nicht in Ester verwandelten Anteil der Säure zurück.

Einwirkung des Natriumaethylats auf Isopropylparaconsäureaethylester.

Zu einer 10 %igen Lösung von Natriumaethylat, die 1,2 g Natrium enthielt, wurden 10 g Ester gegeben und das Gemisch am sorgfältig getrockneten Rückflusskühler auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Mischen des Esters mit der Natriumaethylatlösung trat zunächst nur Rotfärbung ein; aber bald schied sich reichlich ein weisses Salz ab, das während des Kochens etwas an Menge zunahm und ganz fest am Boden des Gefässes haftete.

Nach 3 bis 4stündigem Kochen wurde der Alkohol abdestillirt und Wasser zu dem halbfesten Rückstand hinzugegeben. Hiebei erwärmt sich die Masse ziemlich

beträchtlich; das Wasser muss deshalb langsam und vorsichtig zugesetzt werden.

Darauf wurde die Masse mit ziemlich viel starker Natronlauge versetzt, wieder eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt; dann der Alkohol abdestillirt und nun zu der noch heissen Lösung starke Salzsäure gegossen und das Ganze tüchtig geschüttelt, wobei sich Harz und sonstige unlösliche Producte zusammenballen und so durch Filtriren leicht beseitigt werden können.

Aus der filtrirten Lösung scheiden sich nach dem Abkühlen reichlich Krystalle aus, die sich bald sternförmig gruppiren und weiter zu schönen fiederigen Büscheln auswachsen. Diese Krystalle werden abfiltrirt und die Mutterlauge wiederholt mit Aether ausgeschüttelt.

Die erst ausgefallenen Krystalle wurden nun aus Wasser umkrystallisirt, bis sie vollständig rein weiss waren. Nach dem Trocknen bildeten sie eine federleichte zarte Masse perlmutterglänzender Krystalle, die sich in Wasser in der Wärme langsam auflösten und sich in der Kälte fast vollständig ausschieden.

Die so erhaltene Säure schmilzt bei mässig raschem Erhitzen bei 189°—192° unter Bräunung und Gasentwicklung. Wiederholtes Umkrystallisiren änderte diesen Schmelzpunkt nicht.

Eine Analyse dieser Säure ergab Folgendes:

0,2302 g der Säure bei 100° getrocknet gaben 0,4697 g CO_2 und 0,1399 g H_2O.

Berechnet für $C_8 H_{12} O_4$	Gefunden
C = 55,81 %	C 55,64
H = 6,97 %	H_1 6,74.

Sie ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer

löslich. In reinem Zustande wird sie allein von Alkohol leicht aufgenommen; in Ligroïn und Chloroform ist sie absolut unlöslich. Von Benzol werden äusserst geringe Mengen in der Wärme gelöst; in Aether ist sie viel schwerer löslich als in Alkohol, und von Schwefelkohlenstoff, heiss oder kalt, werden nur Spuren aufgenommen. Von heissem Wasser wird sie verhältnissmässig leicht gelöst; aber wenn die Säure allein in Lösung ist, fällt sie in der Kälte fast vollständig wieder aus.

Dieses, sowie die nachher zu beschreibenden Eigenschaften ihrer Salze erweisen, dass diese Säure die erwartete Isopropylitaconsäure sei.

Aber die direct erhaltene Menge der Säure war sehr klein; die Hauptmenge fand sich in dem Aetherauszug und blieb nach dem Abdesstilliren des Aethers als weisse klebrige Masse zurück. Zur Trennung der Isopropylitaconsäure von der unverändert gebliebenen Isopropylparaconsäure wurde Chloroform angewandt, in welchem die Itaconsäure ja vollständig unlöslich ist. Sie blieb als weisse krystallinische Masse auf dem Filter zurück und wurde mit Chloroform so lange gewaschen, bis nichts mehr von dem Lösungsmittel aufgenommen wurde.

Die so gereinigte Säure wurde dann zur vollständigen Reinigung einige Male aus Wasser umkrystallisirt. Trotzdem die reine Itaconsäure in Chloroform unlöslich ist, so wird doch von der Lösung der Paraconsäure in Chloroform eine bedeutende Menge der Itaconsäure aufgenommen, die nicht mehr auskrystallisirt und selbst durch Eindampfen und erneute Behandlung mit Chloroform nicht von der Paraconsäure zu trennen ist. Die besten Resultate werden erzielt, wenn man die ganze Chloroform-Mutterlauge in der Kälte stehen lässt, wobei sich reichlich Krystalle absetzen. Um die letzten

Reste derselben zu erhalten, lässt man die Lösung in der Kälte langsam verdunsten, filtrirt von Zeit zu Zeit ab und wäscht mit wenig Chloroform nach. Aus der stark eingeengten Lösung erhält man dann durch Zusatz von Ligroïn neue Krystallisationen; man filtrirt ab, versetzt die Mutterlauge von neuem mit Ligroïn, und nach mehrfacher Wiederholung dieser Behandlung zeigen die ausgeschiedenen Krystalle nach dem Umkrystallisiren schliesslich den Schmelzpunkt der Paraconsäure: die letzten Mengen der anderen Säure sind alsdann ausgeschieden und die Mutterlauge enthält alsdann nur noch Paraconsäure und zwar zu 50 % des Gewichts der dem angewandten Ester entsprechenden Säure.

Um die ausgeschiedenen Krystalle zu reinigen, wurden sie wie oben beschrieben aus Wasser umkrystallisirt.

Zuerst krystallisirt reine Itaconsäure aus, dann aber wurden Krystallisationen erhalten, die nicht einheitlich aussahen und viel niedrigere nicht constante Schmelzpunkte zeigten. Durch wiederholtes Umkrystallisiren konnte dieses Gemenge — ein solches lag offenbar vor — in zwei Bestandteile getrennt werden, deren Schmelzpunkte sich durch weiteres Umkrystallisiren nicht mehr veränderten. Der eine Bestandteil war die oben beschriebene Itaconsäure vom Schmelzpunkt 189°—192° C, der andere eine neue Säure vom Schmelzpunkt 143° C.

Bei den späteren Darstellungen wurde zur Trennung der zwei Säuren folgendes Verfahren eingeschlagen: Die zwei Säuren wurden aus Wasser umkrystallisirt, wobei die grösste Menge der Itaconsäure aus der kalten Lösung sich ausscheidet, während die neue Säure in Lösung bleibt, aber im Exsiccator beim

allmähligen Verdunsten des Wassers in grossen durchsichtigen monoklinen Prismen anschiesst.

Allein es zeigte sich, dass eine grosse Menge der neuen Säure sich nicht von der Isopropylitaconsäure durch blosse Krystallisation trennen lässt. Besser gelingt die Scheidung der zwei Säuren mit Hülfe der Baryumsalze.

Das Baryumsalz der neuen bei 143° schmelzenden Säure ist in absolutem Alkohol leicht löslich, das Salz der Itaconsäure dagegen absolut unlöslich, und dieses Verhalten giebt uns ein Mittel an die Hand, die zwei Säuren ziemlich rein zu erhalten. Nur die neue Säure bleibt durch eine geringe Menge Itaconsäure verunreinigt: über die Methode zu ihrer vollständigen Reinigung soll später bei der Beschreibung der „Isomeren Lactonsäure" berichtet werden.

Endlich wurde noch eine mit Wasserdämpfen flüchtige Säure in der zurückgewonnenen Paraconsäure aufgefunden, die sich bei näherer Untersuchung als saurer Ester der Itaconsäure erwies, welcher der Verseifung entgangen war. Die Ausbeute an Itaconsäure und neuer Säure zusammen ist fast immer 50 % der theoretischen: wenn das Ansäuren mit concentrirter Salzsäure vorgenommen wird, sind die relativen Mengen der 2 Säuren sehr wechselnd. Wenn verd. Schwefelsäure verwendet wird, bekommt man nur Itaconsäure und keine Spur der neuen Säure.

Um die Isopropylitaconsäure näher zu charakterisiren, wurden folgende Salze dargestellt:

Isopropylitaconsaures Baryum.

Eine verdünnte Lösung der Isopropylitaconsäure wurde unter gelindem Erwärmen mit kohlensaurem Baryum neutralisirt, wobei sich, wenn die Wassermenge

nicht verhältnissmässig gross war, ein reichlicher Niederschlag des Salzes in Form feiner Nadeln abschied, die sich beim Erkalten aber langsam wieder auflösten.

Die kalte Lösung wurde filtrirt, auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft, dann mit ausgekochtem kaltem Wasser wieder in Lösung gebracht und endlich nochmals filtrirt, um die letzten Spuren von kohlensaurem Baryum zu beseitigen. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade erwärmt: nach kurzer Zeit schieden sich Krusten von feinen Nadeln ab, die sich beim Eindampfen vermehrten und bald abfiltrirt und mit heissem Wasser nachgewaschen werden konnten. Das so dargestellte krystallisirte Salz, lufttrocken, gab bei 110° zwei Moleküle Krystallwasser ab.

0,2291 g. isopropylitaconsaures Baryum gaben bei 110° C. zu constantem Gewicht getrocknet 0,1751 g. $BaSO_4$.

Berechnet für $C_8H_{10}O_4Ba$	Gefunden
Ba 44,62 %	Ba 44,91.

Das Salz wird aus der wässerigen Lösung durch wenig Alkohol vollständig gefällt und erweist sich als vollkommen unlöslich in kaltem oder heissem, absolutem oder verdünntem Alkohol.

Calciumsalz.

Zur Darstellung desselben wurde in analoger Weise verfahren, wie beim Baryumsalz. Die Eigenschaften der beiden Salze sind fast genau die gleichen; nur ist das Calcium-Salz noch schwerer löslich in der Wärme und lässt sich in Form von feinen weissen Nadeln, die zu Krusten zusammenhängen, beinahe vollständig aus einer ziemlich verdünnten Lösung durch Erhitzen fällen.

I. 0,2332 g. des lufttrockenen Salzes verloren bei 130° C. nicht an Gewicht und gaben 0,1413 $CaSO_4$.

Berechnet für $C_8H_{10}O_4Ca$	Gefunden
$Ca = 19{,}04\ \%$	$Ca = 17{,}89$

für $C_8H_{10}O_4Ca + H_2O$
$Ca = 17{,}54$.

II. 0,2045 g. des Salzes verloren bei 180° (ohne Zersetzung) 0,0250 g. H_2O und gaben 0,1183 g. $CaSO_4$.

Berechnet für $C_8H_{10}O_4Ca$	Gefunden
Ca 19,04	Ca 19,32
H_2O 7,87	H_2O 7,34.

Das Salz ist sehr beständig: es lässt sich auf 200° C. erhitzen, ohne dass eine Zersetzung eintritt.

Silbersalz.

Eine Quantität der reinen Säure wurde mit etwas Wasser übergossen und durch genaues Neutralisiren mit Ammoniak in Lösung gebracht: die Lösung wurde über einer kleinen Flamme fast bis zum Sieden erhitzt, und nun mit Silberlösung versetzt, bis nichts mehr ausfiel: der entstandene weisse flockige Niederschlag wurde dann abgesaugt und mit heissem Wasser ausgewaschen.

Das so erhaltene Salz erwies sich als sehr lichtbeständig und konnte mit Wasser gekocht werden, ohne dass eine Färbung eintrat oder eine Zersetzung stattfand. Es war fast vollständig unlöslich in heissem oder kaltem Wasser. Beim Trocknen verwandelte sich das flockig ausgefallene Salz in ein krystallinisches Pulver von lockerer Beschaffenheit.

Eine Analyse dieses Salzes ergab Folgendes:

0,2620 g. Salz gaben (bei 100° C. getrocknet) 0,2350 g. CO_2, 0,0704 g. H_2O und 0,1455 g. Ag.

Berechnet für $C_8H_{10}O_4Ag_2$	Gefunden
Ag 55,95	Ag = 55,53
C 24,35	C = 24,46
H 2,59	H = 2,98.

Die Salze der Isopropylitaconsäure sind sehr wohl charakterisirt dadurch, dass sie im Allgemeinen schwer löslich sind: besonders zeichnen sich das Baryum- und das Calciumsalz durch die Eigenschaft aus, in heissem Wasser viel schwerer löslich zu sein als in kaltem.

Destillation der Isopropylitaconsäure.

Um von der Isopropylitaconsäure — denn als solche ist die vorstehend beschriebene Säure nach ihren gesammten Eigenschaften anzusehen — zu der Isopropylcitraconsäure zu gelangen, wurde der Weg eingeschlagen, der bei den niederen Homologen zu diesem Ziel geführt hatte: sie wurde der Destillation unterworfen.

Je 4 g. der reinen Itaconsäure (Sm. 189°—192°) wurden in einem kleinen Destillirkölbchen auf freier Flamme über ihren Schmelzpunkt erhitzt. Es ging zunächst Wasser in die Vorlage über, während im Kolben eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit blieb, welche beständig Bläschen von Wasserdampf entwickelte: bei 248°—250° fing sie an zu sieden und destillirte bei dieser Temperatur fast vollständig über. Der für sich aufgefangene erste Anteil wurde mit dem mitdestillirten Wasser bald fest: die dann folgende schwach gelbe klare Flüssigkeit erstarrte beim Erkalten nicht. Im

Kölbchen blieb eine ziemlich grosse Menge Kohle als Rückstand.

Da das Isopropylcitraconsäureanhydrid — denn als solches war wohl die gelbliche Flüssigkeit der Hauptsache nach anzusehen — sich bei der Siedetemperatur zu zersetzen schien, wurde es nicht weiter gereinigt, sondern direkt zur Darstellung der Isopropylcitraconsäure verwendet.

Zu diesem Zweck wurden sämmtliche bei der Destillation gewonnenen Portionen mit viel Wasser zusammen in einen Kolben gebracht und alles mit Wasserdämpfen Flüchtige abdestillirt; die Destillation wurde so lange fortgesetzt, bis das übergehende Wasser nicht mehr sauer reagirte. Um ein Gramm Citraconsäure in dieser Weise überzutreiben, mussten ungefähr 800 bis 1000 C. c. Wasser mitdestillirt werden. Die Säure schien als Anhydrid überzugehen, da die Flüssigkeit im Kühlrohr immer kleine Oeltropfen mitführte, die sich nach kurzer Zeit in dem kalten Wasser der Vorlage auflösten.

Es ging auch ein tief gelbgefärbtes Oel mit über, das in Wasser ungelöst blieb und stark nach Kohlenwasserstoffen roch.

Das saure Destillat wurde nun von dem gelben Oel abfiltrirt und die klare Flüssigkeit mit Barytwasser genau neutralisirt und eingedampft. Als die Lösung auf dem Wasserbade ziemlich eingeengt war, schied sich das Salz aus, löste sich aber nach dem Erkalten wieder auf. Die Lösung wurde nun zur Trockene gebracht und das Salz in kaltem Wasser wieder aufgelöst, filtrirt und dann in einer Kochflasche rasch eingedampft, wobei nach kurzer Zeit sich fast die ganze Menge des Salzes in Form eines sandigen Niederschlags

abschied. Dann wurde schnell filtrirt und mit kochendem Wasser ausgewaschen.

Isopropylcitraconsäure.

Das in der vorher angegebenen Weise gereinigte Baryumsalz wurde zur Darstellung der freien Säure benutzt.

Dazu wurde das Salz in kalter verdünnter Salzsäure aufgelöst und die Flüssigkeit mit reinem, alkoholfreiem Aether extrahiert: aus der Aetherlösung wurde der Aether auf einem grossen Uhrglase im Vacuum abgedunstet, wobei die Säure als dicker farbloser Syrup zurück blieb, der aber nach kurzem Stehen zu krystallisiren begann; nach wenigen Minuten schon waren an Stelle des Syrups grosse farblose Krystalle getreten. Diese konnten aber selbst nach langer Zeit nicht im Zustand völliger Trockenheit erhalten werden, weshalb sie in möglichst wenig Chloroform aufgenommen wurden, wovon sie 12 Teile zur Lösung bedürfen; zu dieser Lösung wurde so viel Ligroïn zugesetzt, bis eine Trübung eintrat. An einem kühlen Orte schieden sich dann bald lange weisse Nadeln ab, die mit Leichtigkeit von der Mutterlauge getrennt, mit Ligroïn gewaschen und im Exsiccator getrocknet werden konnte.

Die ganz trockene Substanz besteht aus langen feinen Nadeln von dem Aussehen und dem Glanz der Seide. Die Krystalle sind in trockener Luft vollkommen beständig: an feuchter Luft aber ziehen sie Wasser an, besonders wenn sie nicht ganz rein sind.

Aus der Chloroformmutterlauge schied sich beim Verdunsten die Säure in grossen scheinbar monoklinen Prismen ab, die mit den Nadeln am selben Thermometer bei 78°—81° C. unter Wasserabspaltung schmolzen.

Eine Analyse dieser Säure ergab Folgendes:

0,1732 g. der Säure gaben 0,3496 g. CO_2 und 0,1147 g. H_2O.

Berechnet für $C_8H_{12}O_4$	Gefunden
C 55,81 %	C 55,107
H 6,97 %	H 7,36.

Die Isopropylcitraconsäure ist äusserst leicht löslich im Wasser, in Aether und Alkohol in jedem Verhältnisse. In Chloroform ist sie erst in zwölf Teilen und in Ligroïn so gut wie gar nicht löslich.

Die Säure geht sehr leicht in das Anhydrid über: etwas unreine Säure thut dies schon, wenn sie in trockener Luft an einem warmen Orte steht. Dieses Anhydrid ist im Wasser schwer löslich: deshalb fällt es aus einer concentrirten Lösung der Säure, von welcher es leicht aufgenommen wird, beim Verdünnen wieder aus.

Es geht beim Stehen mit Wasser allmählich in die Säure über, und diese krystallisirt dann beim Verdunsten aus, vorausgesetzt, dass das Anhydrid rein war.

In Vacuum spaltet die Säure kein Wasser ab; trotzdem scheint sie sich über Schwefelsäure, wenn auch sehr langsam, zu verflüchtigen: nach zweiunddreissig Tagen hatte eine Portion der trockenen Säure 5 % an Gewicht verloren und der Exsiccator war von dem Geruch des Anhydrids erfüllt.

Die Säure ist vollkommen identisch mit derjenigen, die Herr Stud. Feurer im hiesigen Laboratorium durch Destillation der Isopropylparaconsäure gewonnen hat. Die zwei auf verschiedene Weise erhaltenen Säuren haben genau gleichen Schmelzpunkt, bilden gleiche Salze, haben dieselben Löslichkeitsverhältnisse, gehen beide mit Wasserdämpfen über und krystallisiren in genau den gleichen Formen. Als specifische Eigenschaft der

Säure ist es vielleicht anzusehen, dass sie beim Erstarren immer in denselben, in eigentümlicher Weise hemimorph ausgebildeten Krystallen anschiesst.

Zur besseren Charakterisirung der Säure wurden folgende Salze dargestellt:

Isopropylcitraconsaures Baryum.

Das Salz wurde, wie oben beschrieben, bei der Darstellung der Citraconsäure erhalten und war, nachdem es zum zweiten Male ausgefällt war, vollkommen rein. In trockenem Zustand stellt es ein krystallinisches lockeres weisses Pulver dar, das sich ziemlich schwer mit Wasser benetzen lässt.

Zur Analyse wurde ein Teil verwendet, der 24 Stunden an der Luft gelegen hatte.

0,3919 g. Salz verloren bei 150° nicht an Gewicht und gaben durch Fällung mit $SO_4(NH_4)_2$ 0,2964 g. $BaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden
$C_8H_{10}O_4Ba$	
Ba = 44,62 %	Ba = 44,48.

Das isopropylcitraconsaure Baryum ist in 300 Teilen kalten Wassers löslich; in heissem Wasser ist es fast absolut unlöslich. Deshalb fällt es auch beim Erwärmen seiner kalt bereiteten Lösung aus, doch eigenthümlicher Weise nicht allmählich, sondern nach einigem Kochen scheidet sich fast die ganze Menge auf einmal ab.

Isopropylcitraconsaures Silber.

Durch Neutralisiren der Säure mit Ammoniak und Fällen der warmen Lösung mit salpetersaurem Silber erhält man einen weissen käsigen Niederschlag, der

sich absaugen und mit heissem Wasser auswaschen lässt. Beim Kochen mit reinem Wasser bleibt der Niederschlag ungelöst: doch tritt geringe Bräunung ein.

Das im Vacuum getrocknete Salz erweist sich als kaum weniger lichtbeständig, als das Silbersalz der isomeren Itaconsäure. In nassem Zustande zeigt es eine klebrige Beschaffenheit, und um es trocken zu erhalten, muss man es vom Filter ablösen und auf einem Uhrglas ausbreiten.

Auf 100° im Luftbad zwei Stunden erhitzt zersetzte es sich nicht. Das so getrocknete Salz wurde zur Analyse verwandt.

0,2604 g. Salz gaben 0,1457 g. Ag., 0,2350 g. CO_2 und 0,0664 g. H_2O, woraus.

Berechnet für $C_8H_{10}O_4Ag_2$	Gefunden
Ag = 55,95 %	Ag. 55,95
C 24,87	C 24,61
H 2,59	H 2,83.

Die Ausbeute an Citraconsäure aus der Itaconsäure war ziemlich gering: es wurden aus 4 g. Isopropylitaconsäure nur 1 g. Citrasäure erhalten neben 2,5 g. zurückgewonnener Itaconsäure.

Es schien demnach die Isopropylitaconsäure viel beständiger zu sein als die unsubstituirte Itaconsäure aus Citronensäure; man konnte also hoffen, das Anhydrid der Itasäure durch Destillation zu isoliren, und es wurde in dieser Absicht folgender Versuch angestellt.

10 g. der reinen Säure wurden in ein Destillirkölbchen gebracht, welches sammt Vorlage mit der Luftpumpe auf 200 mm Hg evacuirt und auf diesem Druck gehalten wurde. Die Säure wurde über freier Flamme langsam geschmolzen: es entwickelte sich stür-

misch Wasserdampf und das Thermometer erhob sich bis 180°.

Sobald das Wasser vertrieben war, stieg das Quecksilber wieder und zwischen 190° und 195° C. ging das Anhydrid als ganz farblose Flüssigkeit über, welche sich in der Vorlage ansammelte ohne fest zu werden, abgesehen von einem kleinen Anteil, der herauskrystallisirte.

Die Vorlage wurde nun durch Einstellen in heisses Wasser erwärmt und das Auspumpen so lange fortgesetzt, bis alles Wasser aus dem Destillat verdunstet war.

Das Anhydrid blieb dann als halb feste Masse zurück. Um etwa übergangene Säure von dem Anhydrid zu trennen, wurde wasserfreies Chloroform zugesetzt, welches das Anhydrid aufnahm, die Itaconsäure aber ungelöst zurücklassen musste: und in der That blieben die Krystalle ungelöst, und erwiesen sich durch den Schmelzpunkt als Itaconsäure. Die Chloroform-Lösung wurde filtrirt, ins Vacuum gestellt und das Chloroform verjagt.

Das zurück bleibende Anhydrid stellt dann eine leicht bewegliche wenig gefärbte Flüssigkeit dar, die in Chloroform, Aether und Alkohol in jedem Verhältnisse löslich, in Ligroïn aber unlöslich ist: trotzdem konnten durch Fällung einer Chloroformlösung mit Ligroïn auch in einer Kältemischung keine Krystalle erhalten werden.

Es war denkbar, dass das Anhydrid der Itaconsäure sich bei seiner Destillationstemperatur schon zum Teil oder gar vollständig in das der Citraconsäure umgelagert habe: und um dies zu entscheiden, wurde das erhaltene Product der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Das Destillat war sauer, und die Destillation wurde fortgesetzt, bis die übergehenden Dämpfe

keine saure Reaktion mehr zeigten. Das Destillat wurde in der Weise behandelt, wie es bei der Darstellung der Isopropylcitraconsäure beschrieben ist, und lieferte so eine kleine Menge der schönen Krystalle dieser Säure.

Der saure Rückstand im Destillationsgefäss wurde wenig eingedampft, und schied dann beim Erkalten schöne Krystalle der Itasäure aus, die sich in Form kleiner Rhomboëder absetzten: so wurden erhalten 8,5 g. Itaconsäure, neben 1 g., das mit Chloroform vom Anhydrid getrennt worden war.

Dieser Versuch beweist, dass die Isopropylitaconsäure bei der Destillation im Vacuum zum grössten Teil in ihr Anhydrid übergeht: ein geringer Teil wird unverändert übergerissen oder durch das Wasser im Destillat zurückgebildet und kleine Mengen des entstehenden Anhydrids der Itaconsäure verwandeln sich in das der Citraconsäure.

Darstellung der Isopropylmesaconsäure.

Ein Versuch hatte die Vermutung angeregt, dass auch bei der Isopropylcitraconsäure eine Verwandlung in die entsprechende Mesaconsäure durch Brom bewerkstelligt werden könnte, wenn dieses Agens in einer zur Bildung eines Additionsproducts ungenügenden Menge zur Verwendung kommt.

Diese sehr interessante Umlagerung war schon längst bei der Maleïnsäure beobachtet worden, die beim Bromiren zum Teil in Fumarsäure übergeht.

Glaser (Diss. Strassburg 1891) hatte sie zur Darstellung seiner Aethylmesaconsäure aus Aethylcitraconsäure benutzt, und Versuche von Herrn Langworthy,

die kürzlich im hies. Laboratorium ausgeführt wurden, haben gezeigt, dass die Citraconsäure selbst in Chloroformlösung schon mit sehr geringen Mengen Brom fast vollständig in Mesaconsäure übergeht, wenn das Gefäss im directen Sonnenlicht steht: langsamer verläuft die Umwandlung im zerstreuten Licht, im Dunkeln aber tritt sie so gut wie gar nicht ein.

An der Hand dieser Resultate wurde zur Bereitung der Isopropylmesaconsäure die isomere Citraconsäure in Chloroform aufgelöst und *ein* Tropfen einer 25 procentigen Lösung von Brom in Chloroform — diese Lösung war nicht frei von Bromwasserstoff — zugesetzt, wonach die Flüssigkeit eine schwachgelbe Farbe zeigte. Die Lösung, dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, blieb kurze Zeit klar: aber bald traten sowohl an den Gefässwänden als auch in der Flüssigkeit selbst reichlich weisse Flocken auf, die oft zu Rosetten ähnlichen Gebilden vereinigt waren; in wenigen Minuten war das Ganze fast breiartig und musste abfiltrirt werden, wobei die auf dem Filtrum bleibende Masse gut mit reinem Chloroform nachgewaschen wurde. Das Filtrat schied sofort wieder Flocken aus, aber die Reaction schien langsamer vor sich zu gehen und deshalb wurde noch ein Tropfen der Bromlösung zugesetzt, was die Ausscheidung offenbar etwas beschleunigte. Als dann von neuem eine ziemliche Menge ausgefallen war, wurde wieder abfiltrirt und mit Chloroform sorgfältig gewaschen. In dieser Weise wurde fortgefahren, bis nichts mehr aus dem Chloroform ausfiel und die Lösung nach Zusatz von Brom sich rasch entfärbte.

Die neue Säure wurde nach gutem Auswaschen mit Chloroform — sie ist darin ganz unlöslich — als eine federleichte, aus perlmutterglänzenden Schüppchen bestehende Masse erhalten: Sie schmolz in diesem Zu-

stand bei 180°—181° ohne jede Zersetzung und konnte bis über 230° erhitzt werden, ohne dass die geringste Aenderung eintrat.

Aus der angewandten Menge Citraconsäure — 5,6 g. — wurden erhalten 4,5 g. Mesaconsäure oder 80 %.

Aus Wasser krystallisirt die Säure in grossen schönen federähnlichen Blättern, die konstant bei 183° C. schmelzen.

Die krystallographische Untersuchung dieser und aller folgenden Substanzen wurde im hiesigen mineralogischen Institute ausgeführt. Dem Direktor dieses Instituts, Herrn Prof. Bücking, bin ich für seine vielfache Unterstützung zu grossem Danke verpflichtet.

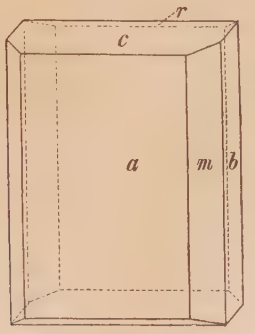
Isopropylmesaconsäure.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1{,}4268 : 1 : 0{,}7453$$
$$b = 75° 40'.$$

Beobachtete Formen: $C = \{007\}\, 0\,P$, $a = \{100\}\, \infty P \infty$, $b = \{010\}\, \infty P \infty$, $m = \{110\}\, \infty P$, $r = \{101\} + P \infty$

Fig. 1.



Die Krystalle sind bis $1^1/_2$ mm lang, 1 mm breit und tafelförmig nach dem Orthopinakoïd a.

Das Prisma m und die Basis c sind gewöhnlich ziemlich gross entwickelt; das Klinopinakoïd b und das Hemidoma r, $+ P\infty$ sind meist klein.

Das Orthopinakoïd und das Prisma sind sehr stark gestreift in der Richtung der c-Axe, weshalb der Wert für a als ungenau angesehen werden muss.

Folgende Winkel wurden gemessen:

$(001) : (100) = *75^0\ 40'$
$(001) : (\bar{1}01) = *30^0\ 10'$
$(100) : (100) = 54^0\ 7'$

Die Auslöschung auf dem Klinopinakoïd beträgt etwa 50^0 gegen die c-Axe im grossen Winkel β.

Wegen der Rauhheit der Krystalle konnten die optischen Eigenschaften nicht weiter bestimmt werden.

Eine Verbrennung dieser reinen Säure ergab folgendes Resultat:

0,2306 g. Isopropylmesaconsäure bei 100^0 getrocknet gaben 0,4658 g. CO_2 und 0,1465 g. H_2O.

Berechnet für $C_8H_{12}O_4$	Gefunden
C = 55,81 %	C = 55,54
H = 6,97 %	H = 7,05.

Die Isopropylmesaconsäure ist in Wasser leichter löslich als die isomere Itaconsäure, zeigt aber gegenüber den übrigen Lösungsmitteln, und auch in vielen anderen Beziehungen fast genau das gleiche Verhalten wie die letztere: nur durch ihre Salze kann sie von der Isopropylitaconsäure getrennt und mit Sicherheit unterschieden werden.

Bei höherer Temperatur kann sie unter teilweiser Zersetzung sublimirt werden.

Es war auffällig, dass diese Isopropylmesaconsäure

niedriger als die zugehörige Itaconsäure schmolz, da alle bis jetzt bekannten isomeren Mesa- und Itasäuren gerade das umgekehrte Verhalten zeigen. Deshalb wurde eine kleine Menge der Isopropylcitraconsäure nach der Fittig'schen Vorschrift mit Salpetersäure behandelt, wobei ein grosser Teil der Citraconsäure durch Verdampfung verloren ging: dennoch erhielt ich ein wenig einer in Chloroform unlöslichen Säure, die in Wasser schwer löslich war, den Sm P. 181°—183° C. zeigte und auch sonst sich wie die Isopropylmesaconsäure verhielt.

Die eben beschriebene Ispropylmesaconsäure ist schon von Demarçay unter dem Namen Oxyheptinsäure dargestellt und beschrieben worden: seine Angaben über die Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnisse stimmen ganz gut mit den hier angeführten, mit Ausnahme des Schmelzpunkts, den er zu 185° C. angibt, also 2° höher als die jetzigen Beobachtungen ergaben.

Baryumsalz der Isopropylmesaconsäure.

Die Säure wurde in heisser wässeriger Lösung mit Baryumkarbonat neutralisirt, die Lösung kalt filtrirt und das Filtrat eingedampft. Es trat erst eine Salzhaut auf, als fast die ganze Wassermenge verdunstet war, und diese Salzhaut löste sich beim Erkalten wieder klar auf. Bei erneuter Erwärmung auf dem Wasserbade zeigte sich bald wieder eine Haut, und dieser folgte eine reichliche Krystallbildung in der Lösung: beim Erkalten aber gingen diese ganzen Ausscheidungen wieder in Lösung. Auch die Verdunstung im Exsiccator lieferte erst nach völligem Eintrocknen krystallinische Krusten.

Endlich wurde durch Fällung mit Alkohol in der Wärme und Auswaschen mit Alkohol ein Mittel gefunden, das Salz in zur Analyse geeigneter Form zu erhalten.

Nach dem Trocknen war das Salz schön weiss und pulverig. Eine Analyse ergab folgendes:

0,2002 g. isopropylmesaconsaures Baryum, bis 150° zu konstantem Gewicht getrocknet, gaben 0,1512 g. $BaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden
$C_8 H_{10} O_4 Ba$	
Ba 44,62 %	Ba 44,42.

Das Isopropylmesaconsaure Baryum scheint weder in concentrirtem noch in mässig verdünntem Alkohol in der Hitze oder Kälte löslich zu sein.

Calciumsalz der Isopropylmesaconsäure.

In derselben Weise wie das Baryumsalz wurde das Calciumsalz dargestellt. Es zeigt fast genau dieselben Eigenschaften wie das Baryumsalz, nur ist es vielleicht ein wenig schwerer löslich in kaltem und heissem Wasser.

Die Isomerieverhältnisse zwischen den drei Säuren — Ita-, Citra-, Mesasäure, deren charakteristische Züge sich auch bei den eben beschriebenen Homologen wiederholen, sind namentlich dadurch so schwer zu begreifen, dass alle drei Glieder einer teilweisen gegenseitigen Umwandlung ineinander fähig sind. So erhellt ja schon aus den Methoden der Darstellung der Citra- und der Mesaconsäure aus der Itasäure, dass diese letztere bei der Destillation in Citraconsäureanhydrid und dass die Citraconsäure durch die gemeinsame Wirkung von Brom und Sonnenlicht in die Mesaconsäure übergeht.

Im Folgenden soll nun neben einer Reaction, die schon bei den unsubstituirten Säuren bekannt war, nämlich der Ueberführung der Citra- in Itasäure durch Erhitzen mit Wasser auf höhere Temperatur, die Beschreibung einiger Versuche Platz finden, welche an die früher in Strassburg (Buri, Ann. 216, 171) gemachte und seither weiter verfolgte (Weinstein, Ann. 227, 31 Regel, Ber. XX, 414) Entdeckung anknüpfen, dass sich durch Kochen mit Natronlauge bei den ungesättigten Säuren eine Verschiebung der doppelten Bindung bewerkstelligen lässt.

Diese Verschiebung erfolgte bei den bis jetzt untersuchten einbasischen Säuren in dem Sinne, dass die Doppelbindung gegen die Carboxylgruppe hin wanderte (Ber. XXIV, 82). Zweibasische Säuren, und zwar gerade die hier in Betracht kommenden Maleïn- und Citraconsäure, sind in neuerer Zeit von Delisle (Ber. XXIV, 3620) untersucht worden.

Doch stimmen die Resultate seiner Untersuchungen mit denen der hier beschriebenen nur schlecht überein, soweit sie überhaupt Analoges betreffen.

Es ergab sich nämlich bei den Umlagerungsversuchen mit Natronlauge, dass Isopropylitaconsäure durch längeres Kochen mit diesem Agens nicht afficirt wird; Isopropylcitraconsäure aber geht fast quantitativ, und Isopropylmesaconsäure in beträchtlichem Masse in Isopropylitaconsäure über, was also eine Verschiebung der doppelten Bindung von den zwei Carboxylgruppen weg bedeutet. Im Gegensatz zu Delisle's Versuchsergebnissen muss aber hervorgehoben werden, dass eine Umlagerung von Itasäure oder von Mesasäure in Citraconsäure absolut nicht zu beobachten war.

Ueber die Verhältnisse, welche hier eine Wanderung der Doppelbindung in entgegengesetztem Sinne, als sie

gewöhnlich beobachtet wird, bedingen, kann man allerdings vom heutigen Stande der Kenntnisse aus noch gar nichts angeben: umsomehr als die Wirkung der gegenseitigen Stellung von Doppelbindungen und Carboxylgruppen bei zweibasischen Säuren ein Gebiet ist, das man eben erst zu erforschen beginnt.

Ueberführung der Isopropylcitraconsäure in Isopropylitaconsäure.

1. durch Kochen mit Wasser.

2,5 g. von aus dem reinen Baryumsalz dargestellter Citraconsäure wurden mit etwa 400 c. c. Wasser am Rückflusskühler sechs Stunden gekocht, und darauf die unveränderte Isopropylcitraconsäure mit Wasserdämpfen übergetrieben. Der Destillationsrückstand, der noch saure Reaction zeigte, also eine mit dem Wasserdampf nicht flüchtige Säure enthielt, wurde in einer Schale zur Trockne verdampft und hinterliess eine graue klebrige Haut. Diese Substanz konnte durch heisses Wasser zur Lösung gebracht werden; aus der filtrirten Lösung schied sich aber auch nach sehr starkem Einengen nichts ab. Deshalb wurde wieder vollständig eingedampft, der trockene Rückstand mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung filtrirt; hiebei blieb eine kleine Menge einer in Aether unlöslichen Substanz auf dem Filter zurück. Das Filtrat lieferte nach dem Abdunsten des Aethers eine krystallinische Säure, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmelzpunkt der Isopropylitaconsäure (189°—192°) und deren sonstige Eigenschaften aufwies.

Die sehr kleine Menge war kaum wägbar.

II. Durch Erhitzen mit Wasser auf 150°—160° C.

0,5 g. reiner Isopropylcitraconsäure (Sm. P. 79° bis 81°) wurden mit 15 c. c. Wasser im geschlossenen Rohr während 8 Stunden einer Temperatur von 135° ausgesetzt: nach 12stündigem Stehen in der Kälte schied sich nichts aus.

Nun wurde aber das Erhitzen während 7 Stunden bei einer Temperatur von 150°—160° vorgenommen, und als das Rohr dann wieder 12 Stunden in der Kälte gestanden hatte, waren in demselben schöne federartige Blätter aufgetreten. Diese Krystalle hatten alle Eigenschaften der Isopropylitaconsäure, schmolzen bei 189° bis 192° unter Bräunung und Gasentwicklung und waren ausserdem in Wasser nur schwer, in Chloroform gar nicht löslich. Das Gewicht der so gewonnenen Isopropylitaconsäure betrug 0,4 g. Aus der Mutterlauge der federartigen Krystalle konnte durch Destillation mit Wasserdämpfen etwas unveränderte Isopropylcitraconsäure abgeschieden werden.

Umlagerungsversuche mit Natronlauge.

Bei allen diesen Versuchen wurde die betreffende Säure in kalter Natronlauge von jedesmal angegebener Concentration aufgelöst und dann in einem Kupferkolben während der angegebenen Zeit am Rückflusskühler gekocht; nach Beendigung des Erhitzens wurde die Flüssigkeit in einen Schüttelcylinder gespült, angesäuert und mit Aether extrahirt. So wurden die entstandenen

Säuren isolirt und darauf je nach ihrer Natur weiterbehandelt.

Isopropylcitraconsäure mit Natronlauge.

0,5 g. Isopropylcitraconsäure wurden in 100 c. c. 8 %iger Natronlauge 30 Stunden gekocht.

Der Aether-Rückstand wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen, um etwa unverändert gebliebene Isopropylcitraconsäure zu beseitigen. Als die Reaction der übergehenden Dämpfe neutral geworden war, wurde die stark saure rückständige Flüssigkeit eingeengt und abgekühlt: nach einiger Zeit zeigten sich die so charakteristischen Krystalle der Isopropylitaconsäure, die nach dem Umkrystallisiren bei 189°—192° unter den oft geschilderten Erscheinungen schmolzen. Das saure Destillat gab, mit Barytwasser genau neutralisirt und in der oben beschriebenen Weise behandelt, nur reine Isopropylcitraconsäure.

Isopropylitaconsäure mit Natronlauge.

In zwei Versuchen — einmal wurde die Säure mit dem 10fachen Gewicht des zur Neutralisation erforderlichen Natriumhydroxyds in 10 % wässeriger Lösung, das andere Mal mit demselben Gewicht in 16 %iger Lösung je 30 Stunden gekocht — wurde nur die ganze angewandte Menge von Isopropylitaconsäure in reinem Zustand zurück erhalten. Trotz allen Anstrengungen eine zweite Säure zu finden, gelang es nicht, auch nur die geringsten Spuren weder von Isopropylcitraconsäure, noch von Isopropylmesaconsäure nachzuweisen.

Isopropylmesaconsäure mit Natronlauge.

Ein Versuch mit 0,5 g. der Säure, die mit der 10fachen Menge 10 procentiger Natronlauge 30 Stunden im Kochen erhalten wurden, ergab kein befriedigendes Resultat. Das mit Aether ausgezogene Säuregemenge enthielt keine mit Wasserdämpfen flüchtige Säure, und nach dem Neutralisiren mit Calciumcarbonat fiel aus der filtrirten Lösung beim Erwärmen und Verdunstenlassen auf dem Wasserbade eine so geringe Menge eines schwer löslichen Calciumsalzes aus, dass die daraus freigemachte Säure nicht näher untersucht werden konnte.

Bei einem zweiten Versuch mit 1,2 gr. Mesaconsäure, die in 100 c. c. 25 procentiger Natronlaugelösung 35 Stunden gekocht wurden, resultirte aus dem mit Aether extrahirten Säuregemenge eine relativ grosse Menge eines schwer löslichen Calciumsalzes, aus dem durch Auflösen in kalter verdünnter Salzsäure und Ausschütteln mit Aether reine Isopropylitaconsäure abgeschieden wurde; die Säure zeigte alle Eigenschaften der Itasäure aus Isopropylparaconsäure und schmolz wie diese bei 189°—192° C. unter Zersetzung und Bräunung. Auch bei diesem Versuche war Isopropylcitraconsäure nicht gebildet worden.

Reduction der drei isomeren Säuren.

Wie die drei isomeren ungesättigten Säuren Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure bei der Re-

duction ein und dieselbe Brenzweinsäure liefern, so musste auch aus den hier beschriebenen drei Isomeren, Isopropylitaconsäure, Isopropylcitraconsäure und Isopropylmesaconsäure, wenn sie wirklich als höhere Homologe der Ita-, Citra- und Mesaconsäure aufzufassen sind, und wenn also ihrer Isomerie dieselben Ursachen zu Grunde liegen, durch Anlagerung von Wasserstoff ein und dieselbe gesättigte zweibasische Säure, nämlich Isobuthylbernsteinsäure erhalten werden.

Die Reduction wurde mit Hülfe vom Natriumamalgam bewerkstelligt: sie verläuft bei der Isopropylcitraconsäure und Isopropylmesaconsäure ganz glatt und ohne Nebenproducte, nicht aber bei der Isopropylitaconsäure.

Bei der Behandlung mit Amalgam in alkalischer oder nur partiell neutralisirter Lösung wird die Isopropylitaconsäure nicht im Geringsten angegriffen — ein Verhalten, das auch der Isobutylitaconsäure (Ann. 256, 102) und der Teraconsäure (Dimethylitaconsäure) (Ann. 256, 52) eigen ist. Ganz andere Erfolge aber werden erzielt durch die Anwendung des Natriumamalgams in fortwährend sauer gehaltener Lösung: die Reduction geht dann in ähnlicher Weise vor sich wie bei den Homologen unter Auftreten eines flüchtigen, stark riechenden Oeles (Isobutylitaconsäure Ann. 256, 102—107) (Aethylitaconsäure Glaser, Diss. Strassburg 1891) und unter Bildung der gesättigten Säure. Es ist wohl anzunehmen, dass auch die bisher nicht reducirbaren Homologen, Isobutyl- und Dimethylitaconsäure der Einwirkung des Natriumamalgams in saurer Lösung nicht widerstehen werden.

Reduction der Isopropylitaconsäure.

1 gr. der reinen Säure wurde in etwas Wasser suspendirt, zunächst mit Hülfe von wenig Natriumamalgam aufgelöst und dann mit einem grossen Ueberschuss von Amalgam einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur und einen Tag auf dem Wasserbade digerirt: hiebei wurde die Flüssigkeit durch wiederholten Zusatz von verdünnter Schwefelsäure stets schwach sauer gehalten. Nach Ablauf der 2 Tage wurde die Lösung vom Quecksilber abgegossen und mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert; sofort trat ein intensiver, nicht unangenehmer Geruch auf, und es schieden sich Oeltropfen auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab, was auch schon während der Reduction jeweils beim Ansäuern beobachtet worden war.

Das Ganze wurde nun mit Aether ausgeschüttelt; beim Abdestilliren desselben blieb eine farblose ölige Flüssigkeit im Kolben zurück, die bald krystallinisch erstarrte. Der Krystallkuchen wurde in Wasser aufgenommen, die Lösung filtrirt und in einem Becherglas auf dem Wasserbade eingeengt: wieder traten die Oeltropfen und der starke Geruch auf, aber nach längerer Zeit verschwanden beide gänzlich, offenbar infolge der grossen Flüchtigkeit der Substanz.

Beim Abkühlen schied die rückständige Lösung Krystalle aus, die das Aussehen der Isopropylitasonsäure besassen und den Schmelzpunkt 189°—192° aufwiesen.

Die Mutterlauge lieferte bei weiterem Eindampfen und Erkaltenlassen noch wenig Itaconsäure, und da-

neben grosse, durchsichtige, prismatische Krystalle; die letzteren schmolzen nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser constant bei 107°—108° C, ohne Zersetzung. Zu einer Analyse reichte die geringe Menge — 0,15 gr. — kaum aus; deshalb wurde die Säure mit Ammoniak neutralisirt und mit Silberlösung gefällt, wodurch ein rein weisses, wenig lichtempfindliches, im Wasser wenig lösliches Silbersalz erhalten wurde.

0,2450 gr. des Salzes bei 75° getrocknet gaben 0,2210 gr. CO_2, 0,0678 gr. H_2O, und 0,1365 gr. Ag.

Berechnet für $C_8H_{12}O_4Ag_2$	Gefunden
C 24,73 %	C 24,60 %
H 3,12 „	H 3,07 „
Ag 55,67 „	Ag 55,71 „

Reduction der Isopropylcitraconsäure.

1 gr. Isopropylcitraconsäure wurde in Wasser gelöst und mit Natriumamalgam in ähnlicher Weise wie die Itasäure behandelt: doch wurde hier die Flüssigkeit nicht angesäuert, sondern nur von Zeit zu Zeit genau neutralisirt. Die Reduction scheint ganz quantitativ zu verlaufen; aus dem einen Gramm Citrasäure wurde 1 gr. der Isobutylbernsteinsäure gewonnen, die bei 107°—108° schmolz und dieselben Eigenschaften wie die aus Isopropylitaconsäure gewonnene Säure zeigte.

Eine Analyse derselben ergab folgendes:

0,2235 gr. Isobutylbernsteinsäure gaben 0,4541 gr. CO_2 und 0,1640 gr. H_2O.

Berechnet für $C_8H_{14}O_4$	Gefunden
C 55,17 %	C 55,40 %
H 7,95 „	H 8,15 „

Reduction der Isopropylmesaconsäure.

0,2 gr. der ganz reinen Säure wurden behandelt wie die Citraconsäure und gaben 0,2 gr. der schön krystallisirten Isobutylbernsteinsäure vom Schmelzpunkt 107°—108° C. Der Nachweis der Identität dieser Säure mit den aus Ita- und Citraconsäure erhaltenen wurde durch die krystallographische Vergleichung erbracht.

Isobutylbernsteinsäure.

Krystallsystem: Rhombisch.

a : b : c 0,8551 : 1 : 1,0877.

Beobachtete Formen: c = {001} 0 P, m = {110} ∞P, b = {010} ∞$\breve{P}$∞, p = {111} P. (Fig. 2.)

Die Krystalle sind meistens sehr klein (bis $1^1/_2$ mm lang und $^1/_2$ mm dick) und prismatisch nach der c-Axe ausgebildet. Die Basis c und das Prisma m sind immer

gut entwickelt, die anderen Formen aber sind klein und können zuweilen fehlen.

Alle Flächen sind glatt und geben gute Reflexe.

Folgende Winkel wurden gemessen und berechnet.

		Gemessen:	Berechnet:
(aus Mesaconsäure)	(110) : (1$\bar{1}$0)	= *81° 4′	
	(110) : (111)	= *30° 50′	
	(111) : (1$\bar{1}$1)	= 67° 49,5′	67° 50′
(aus Itaconsäure)	(110) : (1$\bar{1}$0)	= *81° 30′	
	(110) : (111)	= *30° 0′	

Eine ausgezeichnete Spaltbarkeit geht nach dem Brachypinakoïd b = $\infty \breve{P} \infty$.

Wegen der Kleinheit der Krystalle konnten die optischen Eigenschaften nicht bestimmt werden mit Ausnahme der Auslöschungsrichtungen, welche dem rhombischen System vollkommen entsprechen.

Die Eigenschaften der Säure aus Ita-, Citra- und Mesaconsäure sind in allen 3 Fällen vollkommen übereinstimmend.

Die Isobutylbernsteinsäure ist in Aether und Alkohol leicht, in Chloroform aber gar nicht löslich; aus einer heissgesättigten wässerigen Lösung krystallisirt sie grösstenteils aus, doch ist sie auch in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, verhält sich also ungefähr wie die unsubstituirte Bernsteinsäure.

Sie ist identisch mit der Hydroxyheptinsäure von Demarçay, welcher den Schmelzpunkt zu 105° C. angibt, aber die Säure nicht weiter beschreibt.

Behandlung der Isopropylitaconsäure mit Bromwasserstoff.

Um zu entscheiden, ob die Isopropylitaconsäure durch Behandeln mit Bromwasserstoff wie mehrere an-

dere Homologe in die entsprechende Paraconsäure überzuführen ist, wurden folgende Versuche angestellt.

1 gr. fein gepulverter Itaconsäure wurde mit einem grossen Ueberschuss von bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure in einem Rohr eingeschmolzen. Nach längerem Stehen hatte sich augenscheinlich noch nichts von der Säure aufgelöst; das Rohr wurde deshalb in einem Wasserbade unter häufigem Umschütteln einige Stunden auf 60°—70° C. erwärmt, doch scheinbar mit ebensowenig Erfolg wie vorhin. Nun wurde das Rohr vier Tage in siedendem Wasser erhitzt, wobei der grösste Teil der Säure unter starker Bräunung in Lösung ging, beim Abkühlen aber in reichlicher Menge wieder ausfiel. Trotzdem wurde das Rohr geöffnet, die Krystalle abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und das gesammte Filtrat neben Kali und Schwefelsäure ins Vacuum gebracht.

Die abfiltrirten Krystalle erwiesen sich nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser als reine Isopropylitaconsäure. Aus dem Filtrat schied sich im Vacuum, als der grösste Teil des Wassers abgedunstet war, eine krystallinische Masse an den Wänden des Gefässes ab. Diese Masse wurde abfiltrirt und für sich behandelt.

Die stark braungefärbte Mutterlauge wurde mit viel Wasser in einem Kolben 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht, um ein eventuell gebildetes Bromwasserstoffadditionsproduct in Paraconsäure zu verwandeln. Die saure Flüssigkeit wurde eingedampft, mit Aether ausgezogen und lieferte so eine zähflüssige Masse, die bald in concentrischen, strahligen Formen vom Aussehen der Isopropylparaconsäure oder der isomeren Lactonsäure erstarrte.

Der Körper wurde in Aether aufgenommen, worin

er sich auffallend schwer löste und durch Zusatz von Ligroïn zum Krystallisiren gebracht: es schieden sich blättrige, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus, die bei 135°—140° schmolzen und sich fast genau wie die isomere Lactonsäure verhielten; auch beim Umkrystallisiren aus Wasser war das Verhalten gleich dem der isomeren Lactonsäure und nach mehrmaligem Umkrystalisiren schmolz die Säure bei 140°—142° C. Leider war aber die Menge so gering, dass keine genügenden Vergleichungsversuche angestellt werden konnten.

Die im Vacuum an den Gefässwänden abgesetzten Krystalle wurden nach dem Abfiltriren gut getrocknet, in Chloroform, worin sie sich als leicht lösslich erwiesen, aufgenommen, die Lösung filtrirt, und durch Vermischen mit Ligroïn die Krystallisation eingeleitet: nach kurzem Stehen schieden sich reichlich blättrige zu Büscheln vereinigte Nadeln ab; diese schmolzen unter vorhergehendem Weichwerden und nicht constant bei 135° C.

Durch Erwärmen mit Natriumamalgam wurde die Säure auf Bromgehalt geprüft und bromfrei gefunden. Versuche, aus Wasser umzukrystallisiren, waren nach einigem Probiren von Erfolg begleitet: der Schmelzpunkt wurde dadurch auf 138°—140° erhöht, doch trat schon bei 135° Weichwerden ein. Im Uebrigen hatte auch diese Substanz alle Eigenschaften der isomeren Lactonsäure; doch auch hier reichte die kleine Quantität zur näheren Untersuchung nicht aus.

Isomere Lactonsäure.

Bei der Darstellung der Isopropylitaconsäure aus Isopropylparaconsäureaethylester mit Natrium-Aethylat wurde ausser der Itasäure und unveränderter Parasäure ein drittes Product erhalten, dessen Scheidung von der Itaconsäure bereits beschrieben wurde.

Das bei der Trennung der Itaconsäure von der neuen Säure gewonnene Baryumsalz der letzteren wurde mit Chlorwasserstoff angesäuert und die freie Säure mit Aether ausgezogen. Der Körper geht sehr langsam in den Aether und desshalb muss das Ausschütteln sehr lange und sehr häufig wiederholt werden.

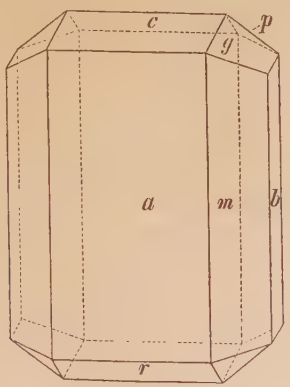
Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb die Säure in Form schöner krystallinischer Krusten in dem Kolbem zurück. Durch Lösen derselben in wenig heissem Wasser, Filtriren und Erkaltenlassen erhält man die neue Verbindung in schönen grossen monoklinen Prismen.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0{,}6623 : 1 : 0{,}4853.$$

$$\beta = 72^0\ 54'$$

Beobachtete Formen: $c = \{001\}\,0\,P$, $a = \{100\}\,\infty P\,\breve{\infty}$, $r = \{\bar{1}01\}\,+P\,\breve{\infty}$, $b = \{010\}\,\infty P\,\breve{\infty}$, $m = \{110\}\,\infty P$, $g = \{011\}\,P\,\breve{\infty}$, $p = \{\bar{1}11\}\,+P$ (Fig. 3.)



Die Krystalle sind etwa 4 mm lang, 2—3 mm breit und meistens tafelförmig nach dem Orthopinakoïd $\infty P\breve{\infty}$ = a. Ausserdem ist das Prisma ∞P = m immer gross entwickelt. Das Klinopinakoïd $\infty P\,\breve{\infty}$ = b ist

sehr klein, die ebenfalls kleine Pyramide + P = p kann zuweilen ganz fehlen.

Die Basis 0 P = c und das Klinodoma $P\overset{\backslash}{\infty}$ = g sind immer gut entwickelt; das Hemidoma + $P\overset{|}{\infty}$ = r ist manchmal nicht vorhanden. Die Krystalle hatten gewöhnlich sehr glatte Flächen und gaben gute Reflexe. Folgende Winkel wurden gemessen und berechnet:

	Gemessen:	Berechnet:
(001) : (100)	= *72° 54′	
(001) : (011)	= *24° 53′	
(100) : (110)	= *32° 20′	
(001) : ($\bar{1}$01)	= 42° 0′	41° 45′
(001) : (110)	= 75° 28,5′	75° 37′
(110) : (011)	= 63° 19,5′	63° 16′
(1$\bar{1}$0) : ($\bar{1}$01)	= 69° 10,5′	69° 19′
(100) : (011)	= 74° 38′	74° 24,5′
($\bar{1}$10) : (011)	= 90° 4′	90° 0′
($\bar{1}$11) : (010)	= 66° 17′	66° 12′
($\bar{1}$11) : ($\bar{1}$00)	= 67° 23′	67° 34′
($\bar{1}$11) : (001)	= 47° 11′	47° 0,5′.

Eine gute Spaltbarkeit geht nach der Basis.

Die optische Axenebene ist senkrecht zur Symmetrieebene und die erste Mittellinie liegt im stumpfen Winkel β etwa 83° gegen die c-Axe geneigt.

Doppelbrechung stark und positiv.

Der spitze Axenwinkel, direkt an einem Krystall in Luft gemessen, beträgt 51° 12′ für Na-Licht.

Die Säure zeigt auch nach oft wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser immer den Schmelzpunkt 141°—143° C.; sie kann bis über 220° erhitzt werden, ohne jede Zersetzung.

Eine Analyse dieser Säure ergab folgendes:

0,2170 g. Säure bei 100° getrocknet verloren nicht an Gewicht und gaben 0,4426 g. CO_2 und 0,1410 g. H_2O.

Berechnet für $C_8 H_{12} O_4$	Gefunden
C 55,81	C 55,63
H 6,97	H 7,21.

Die Verbindung hat demnach empirisch dieselbe Zusammensetzung wie die Isopropylparaconsäure und ihre Isomeren, die Isopropylita-, -citra- und -mesaconsäure.

Diese Säure löst sich in Alkohol und in heissem Wasser sehr leicht, viel schwerer in kaltem Wasser und in Aether. Ihre Löslichkeit in Chloroform ist etwas geringer als die in Aether, in Benzol ist sie sehr wenig, in Ligroïn und Schwefelkohlenstoff gar nicht löslich.

Um die Säure zu charakterisiren, werden folgende Salze dargestellt und analysirt.

Calcium-Salz.

Dieses Salz wurde bereitet durch Neutralisiren einer wässerigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Calcium in der Wärme und schliessliches Verdunsten des Filtrats im Exsiccator. Erst nachdem fast alle Wasser verdunstet war, schied sich das Salz aus, aber nur in zusammenhängenden undeutlich krystallinischen Krusten. In heissem Wasser ist das Salz noch leichter löslich. Erst durch Anwendung von Alkohol wurde ein Mittel zur Reinigung gefunden. Absoluter Alkohol fällt es aus der Wasser-Lösung in der Kälte als käsigen Niederschlag, aber heisser Sprit (ca. 80 % Alkohol)

löst das Salz ziemlich leicht auf und lässt es beim Abkühlen wieder als weissen Niederschlag, der aus kleinen verfilzten Nadeln besteht, ausfallen.

Diesem Verhalten gemäss wurde die Reinigung durchgeführt. Das Salz wurde in Alkohol obiger Concentration in der Hitze aufgelöst und filtrirt, wobei immer eine kleine Menge eines unlöslichen Salzes auf dem Filter blieb, welches in wenig Salzsäure aufgelöst nach einiger Zeit Krystalle von Isopropylitaconsäure gab (Sm. 189°—192° C. unter Zersetzung).

Beim Abkühlen des alkoholischen Filtrats schied sich das Salz der neuen Säure in der oben angegebenen Weise aus.

Die Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,1314 g. Salz — 24 Stunden an der Luft — bei 100° C. getrocknet, verloren 0,0185 g. H_2O und gaben 0,0407 g. $CaSO_4$.

Berechnet für $(C_6H_{11}O_4)_2Ca + 3^1/_2 H_2O$.		Gefunden	
Ca	10,47 %	Ca	10,60 % (auf wasserfreies Salz berechnet.)
$3^1/_2 H_2O$	14,15 %	H_2O	14,08 %

II. Wasserbestimmung: 0,3401 g. Salz verloren bei 100° 0,0480 g. H_2O.

Berechnet		Gefunden
$3^1/_2 H_2O$	14,15 %	14,07 %.

III. Wasserbestimmung: 0,1857 g. Salz gaben bei 100° C 0,0267 g. H_2O.

Gefunden
14,37 %.

IV. Eine Analyse des aus Wasser krystallisirten

Salzes 0,1777 g. Salz bei 100° getrocknet gaben 0,0631 g. $CaSO_4$.

Berechnet für $(C_8 H_{11} O_4)_2 Ca$	Gefunden
Ca 10,47 %	Ca 10,44 %.

Baryum-Salz.

Dasselbe Verfahren wie beim Calciumsalz fand auch zur Darstellung des Baryumsalzes Anwendung. Beim Verdunsten der Lösung auf dem Wasserbade blieb das Salz als eine hornähnliche Masse zurück. Es wurde wieder in Wasser aufgenommen, filtrirt und im Exsiccator zur Verdunstung gebracht: das Resultat war dieselbe gummiartige Masse.

Krystallisationsversuche mit anderen Lösungsmitteln hatten ebenso wenig Erfolg: denn das Salz ist nicht nur in absolutem Alkohol in Wärme und Kälte sehr leicht löslich, sondern sogar ein Zusatz desgleichen Volumens Aether zu einer Alkohollösung fällt das Salz nicht aus, wenn die Menge des Alkohols nicht allzu gegering ist; eine grössere Quantität von Aether bringt das Salz in Form eines krystallinischen Niederschlags zur Ausscheidung.

Zur Analyse wurde das Salz einmal in absolutem Alkohol aufgenommen und filtrirt, um die letzten Reste des Baryum-Carbonats zu beseitigen, dann nach dem Abdampfen des Alkohols im Exsiccator getrocknet, fein zerrieben und so lange auf eine Temperatur von 110° erwärmt, bis es nicht mehr an Gewicht abnahm.

0,2281 g. Salz — bei 110° getrocknet — gaben 0,1098 g. Ba SO_4.

Berechnet für $(C_8 H_{11} O_4)_2 Ba$	Gefunden
Ba 28,60 %	Ba 28,30 %.

Silber-Salz der neuen Säure.

Aus einer Lösung des Calcium-Salzes in Wasser liess sich das Silbersalz in Form von feinen weissen Nadeln fällen. Diese wurden abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Das trockene Salz ist sehr beständig gegen Licht und bräunt sich sehr wenig, wenn es bei 103° getrocknet wird. Es ist in kaltem Wasser sehr wenig oder fast gar nicht löslich; in heissem Wasser dagegen löst es sich auf und beim Abkühlen wird es in schönen zu Büscheln vereinigten Nadeln abgeschieden.

Das bei 103° getrocknete Salz wurde zur Analyse verwandt.

0,2001 g. Salz gaben 0,0778 g. Ag, 0,0705 g. H_2O und 0,2479 CO_2.

Berechnet für $C_8 H_{11} O_4 Ag$	Gefunden
C = 34,40 %	C 33,78
H = 3,90 „	H 3,91
Ag = 38,71 „	Ag 38,88

Die analytischen Daten dieser Salze beweisen, dass die neue Säure nicht nur empirisch die gleiche Zusammensetzung hat wie die Isopropylparaconsäure, sondern dass auch die Basicität dieselbe ist; zudem ist das ganze Verhalten der Salze sehr ähnlich demjenigen

der Salze von Lactonsäuren. Da deshalb vermutet wurde, dass hier eine der Isopropylparaconsäure isomere Lactonsäure vorlag, wurde versucht, Salze der entsprechenden Oxysäure durch Sprengung des Lactonringes zu erhalten. Zu diesem Zweck wurde das Calciumsalz der neuen Säure in klarem Kalkwasser aufgelöst und längere Zeit am Rückflusskühler gekocht.

Doch die Lösung blieb immer alkalisch; und nach dem Durchleiten von Kohlensäure, Kochen und Filtriren konnte aus dem Filtrat das fast unveränderte Salz durch Verdunsten zurück erhalten werden: eine Analyse zeigte einen Calciumgehalt von 10,70 %, also einen sehr geringen Ueberschuss über die dem lactonsauren Salz entsprechende Calcium-Menge (10,47 %).

Es wurden nun 2 g. des Calciumsalzes in einer grossen Menge Kalkmilch aufgelöst und sechs Stunden gekocht, das überschüssige Kalkhydrat abfiltrirt und gut mit warmem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wurde im Kolben ziemlich stark eingeengt, mit Kohlensäure behandelt, aufgekocht und wieder filtrirt; die klare Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, wieder mit Wasser aufgenommen, von einem Reste von kohlensaurem Calcium abfiltrirt und gab nun nach erneutem Eindampfen ein krystallinisches Salz, das ganz das Aussehen des einbasischen lactonsauren Calciums besass, aber in kochendem verdünnten Alkohol fast ganz unlöslich war. Die Löslichkeit des neuen Salzes in heissem Wasser ist geringer als die in kaltem, doch ist der Unterschied nicht genügend gross, um diese Eigenschaft zum Umkrystallisiren verwertbar zu machen.

Viel grösser als beim Wasser ist der Löslichkeitsunterschied zwischen heissem und kaltem verdünnten Alkohol, und dieses Verhalten ermöglichte des Umkrystallisiren auf folgende Weise. Das Salz wurde in ziem-

lich viel Wasser gelöst, mit Alkohol vermischt und gleich auf das Wasserbad gesetzt. Nachdem die Lösung warm geworden, schied sich das Salz in Form von feinen perlmutterglänzenden Blättchen aus. Die Krystalle wurden abfiltrirt und mit heissem verdünten Alkohol nachgewaschen, das Filtrat wurde wieder auf dem Wasserbade erwärmt, die neue Ausscheidung von Krystallen wie oben durch Filtration getrennt und mit Alkohol ausgewaschen, und die ganze Operation so lange wiederholt, bis kein Salz mehr ausfiel.

Aus der Mutterlauge wurden noch 0,2 g. lactonsaures — einbasisches — Salz von 2,0 g. angewendetem zurückgewonnen.

Eine Analyse des neuen Salzes ergab folgenden Gehalt an Calcium:

0,2432 g. Salz bei 100° getrocknet verloren nicht an Gewicht und gaben 0,1458 g. $CaSO_4$.

Berechnet für $C_8H_{12}O_5Ca$	Gefunden
Ca 17,53 (oxysaures Salz).	Ca = 17,62.

Baryum-Salz der Oxysäure.

2 g. der Lactonsäure wurden in einer grossen Quantität einer concentrirten Lösung von Barythydrat aufgelöst und am Rückflusskühler drei Stunden in lebhaftem Kochen erhalten. Nach dem Erkalten wurde das überschüssige Barythydrat durch einen Kohlensäurestrom ausgefällt, das Filtrat eine Zeit lang gekocht, filtrirt, auf dem Wasserbade zum Trocknen gebracht,

in Wasser wieder aufgenommen, von den letzten Spuren Baryum-Carbonats getrennt und endlich wieder eingedampft. Es bleibt eine trockene Masse zurück, die dem lactonsauren Baryum vollkommen ähnlich ist und dieselbe grosse Löslichkeit in Wasser besitzt, jedoch in Alkohol unlöslich ist.

Alle Versuche, das Salz zur Krystallisation zu bringen, gingen fehl. Um es von dem unveränderten lactonsauren Salz zu trennen, blieb also nichts übrig, als die heisse wässrige Lösung mit Alkohol zu fällen und den Niederschlag mit Alkohol wiederholt auszuwaschen. Das trockene Salz schien aber noch lactonsaures Baryum zu enthalten: denn es war etwas zusammengebacken oder doch nicht recht leicht zerreiblich. Deshalb wurde es wieder mit kochendem Alkohol behandelt, abfiltrirt und ausgewaschen. Das Salz stellte dann eine vollkommen weisse, leicht zu feinem Pulver zerreibliche Masse dar, die unter dem Mikroskop amorph aussah.

Das Salz wurde lufttrocken zur Analyse verwandt. 0,4184 g. des bei 110° zu konstantem Gewicht getrockneten Salzes gaben 0,2967 Ba SO_4

Berechnet für	Gefunden
$C_8H_{12}O_5Ba$	
Ba = 42,15 %	Ba = 41,77

Auch hier wurde noch eine gewisse Menge unverändertes Salz der Lactonsäure zurückerhalten, nach dem alles Salz der Oxysäure ausgeschieden war.

Silber-Salz der Oxysäure.

Eine klare Lösung des Baryumsalzes wurde heiss mit salpetersaurem Silber gefällt, der rein weisse, käsige

Niederschlag schnell abfiltrirt und mit viel heissem Wasser ausgewaschen. Dieses Salz ist in trocknem Zustand sehr beständig und in heisssem oder kaltem Wasser vollständig unlöslich. Eine Analyse zeigte Folgendes:

I. 0,2731 g. des Salzes (bei 85° C — unter starker Bräunung — getrocknet,) gaben 0,2313 g. CO_2, 0,1465 Ag, und 0,0783 g. H_2O.

Berechnet für $C_8H_{11}O_5Ag_2$	Gefunden.
C = 23,76 %	C = 23,32 %
H = 2,97 %	H = 3,10 %
Ag = 53,44 %	Ag = 53,64 %.

II. 0,2733 g. Satz bei 70° getrocknet (ohne Bräunung) gaben 0,1462 g. Ag.

Berechnet für $C_8H_{11}O_5Ag_2$	Gefunden
Ag = 53,44 %	Ag = 53,42 %.

Die Zusammensetzung dieser Salze beweist mit Sicherheit, dass die neue Säure eine mit der Paraconsäure isomere echte Lactonsäure ist. Sie soll im Folgenden immer als *„isomere Lactonsäure“* bezeichnet werden.

Sie unterscheidet sich von der Paraconsäure und auch ganz allgemein von anderen Lactonsäuren namentlich durch die sehr grosse Beständigkeit ihres Lactonringes, der ja selbst bei der oben beschriebenen energischen Behandlung mit freien Basen sich nur teilweise aufsprengen lässt.

Destillation der »isomeren Lactonsäure«.

Es war zu erwarten, dass man durch trockene Destillation aus der isomeren Lactonsäure Verbindungen

erhalten würde, wie z. B. ein Lacton, eine ungesättigte einbasische Säure oder ungesättigte zweibasische Säuren, die wertvolle Aufschlüsse über die Constitution der Lactonsäure geben konnten.

5 gr. der Säure wurden deshalb in einem Destillirkölbchen zunächst geschmolzen und dann weiter erhitzt. Bei 250° begann die Destillation und verlief gleichmässig, während das Thermometer auf 260° stieg.

Das Destillat ging als sehr schwach gefärbte Flüssigkeit über, erstarrte aber in der Vorlage bald zu einem Krystallbrei; dieser wurde in Wasser suspendirt, in der Kälte mit kohlensaurem Natrium alkalisch gemacht und die klare Lösung mit Aether sofort ausgeschüttelt. Beim Abdestilliren des Aethers blieb ein einziges Tröpfchen einer sehr zähen Substanz zurück. Nun wurde die alkalische Flüssigkeit angesäuert und ausgeschüttelt und lieferte so eine schön krystallisirende Säure, welche bei der Destillation mit Wasserdämpfen nur eine geringe Menge sauer reagirenden Destillats ergab, und deshalb endlich der fractionirten Krystallisation unterworfen wurde. Alle Krystallisationen jedoch bis zur letzten waren einheitlich und hatten das Aussehen und den Schmelzpunkt der isomeren Lactonsäure; ein andrer Körper war nicht nachzuweisen.

Die Menge der mit Wasserdämpfen übergegangenen Säure war so gering, dass sie nicht weiter untersucht werden konnte. Es war dies wahrscheinlich Isopropylcitraconsäure, die aus einer geringen Spur von Isopropylitaconsäure stammte, welche der isomeren Lactonsäure — die zu diesem Versuch verwandte Säure war nicht mittelst der Calciumsalze gereinigt worden — noch beigemengt gewesen war. Dieser Versuch beweisst, dass die isomere Lactonsäure so gut wie unzersetzt

destillirbar ist, was mit der Beständigkeit ihres Lactonringes in gutem Einklang steht.

Behandlung des Aethylesters der isomeren Lactonsäure mit Natriumaethylat.

Um die Untersuchung über die isomere Lactonsäure zu vervollständigen, musste noch die Einwirkung von Natriumaethylat auf ihren Ester studirt werden: denn es war möglich, dass dadurch eine der Itaconsäure analoge ungesättigte zweibasische Säure entstand.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst genau in derselben Weise wie bei der Bereitung des Isopropylparaconsäureaethylesters der Aethylester der isomeren Lactonsäure dargestellt. Nach einmaligem Fractioniren des in aetherischer Lösung getrockneten Esters lag der Siedepunkt constant bei 276° C. Im Uebrigen hat der Ester genau dieselben Eigenschaften wie der isomere Paraconsäureester. Eine Controllanalyse ergab folgende Resultate:

0,2371 g. des Esters gaben 0,5172 g. CO_2 und 0,1721 g. H_2O.

Berechnet für $C_8H_{11}O_4C_2H_5$	Gefunden
C 60,00 %	C 59,49 %
H 8,00 %	H 8,04 %

Aus 5 g. der isomeren Laconsäure resultirten 4 g. Ester. Zur Reaction mit Natriumaethylat wurden 2 g. Ester mit einem Atom Natrium, das in der 12fachen Menge Alkohol gelöst war, in genau derselben Weise wie beim Paraconsäureester behandelt.

Nach 3stündigem Kochen zeigte sich ein sehr geringer Niederschlag am Boden des Kölbchens. Der Alkohol wurde abdestillirt, der Rückstand mit Natronlauge verseift, dann angesäuert und mit Aether ausgezogen; das Product lieferte durch fractionirte Krystallisation nichts als die isomere Lactonsäure vom Schmelzpunkt 141°—143° und zwar bis zu den letzten Resten in gleichen einheitlichen Krystallen.

Das Ergebniss dieses Versuchs berechtigt zu dem Schlusse, dass der isomeren Lactonsäure eine wesentlich andere Constitution zukommen muss als der Paraconsäure.

Versuche zur Aufklärung der Frage,

wo und wie die isomere Lactonsäure gebildet wird.

Da die bisherigen Versuche keinen Aufschluss hatten geben können weder darüber, bei welcher der aufeinanderfolgenden Reactionen die isomere Lactonsäure gebildet wird, noch über die Art und Weise, wie sie entsteht, so wurden nun sorgfältige Untersuchungen darüber angestellt.

Eine Portion frisch dargestellter Isopropylparaconsäure wurde auf das Peinlichste gereinigt und auf die bekannte Weise in Ester verwandelt: aus 10 g. Säure resultirten 9 g. reinen Esters.

2 g. dieses Esters wurden der Verseifung unterworfen, um zu entscheiden, ob schon bei der Esterification eine teilweise Umwandlung der Paraconsäure in die isomere Lactonsäure stattgefunden habe. Aus den 2 g. Ester wurden 1,8 g. einer gelblichen Säure erhalten, die durch Umkrystallisiren aus Aether und Ligroïn 1,7 g.

ganz reiner Isopropylparaconsäure gaben; daneben war absolut keine Spur einer zweiten Säure nachzuweisen.

Ein anderer Teil des reinen Esters wurde nun mit Natriumaethylat behandelt nach dem oben bei der Darstellung der Itaconsäure beschriebenen Verfahren. Nach dem Ansäuren mit starker Salzsäure fiel ein Teil der gebildeten Itaconsäure direct aus; das Filtrat wurde mit Aether ausgezogen, und der Aether-Rückstand mit Chloroform behandelt. Hiebei blieb der Rest der Itaconsäure ungelöst zusammen mit einer anderen Säure, von der noch mehr aus der Chloroformlösung in der Kälte auskrystallisirte, und die sich als reine isomere Lactonsäure erwies.

Für die Bildung der isomeren Lactonsäure kommen ursprünglich sechs Möglichkeiten in Betracht, die sich folgendermassen auf die drei bei der Entstehung der Itaconsäure sich folgenden Reactionen verteilen.

Sie ist entstanden

1. durch Einwirkung von Natriumaethylat auf den Paraconsäureester;

2. durch Verseifung aus
saurem Itaconsäurnester,
Paraconsäure,
Paraconsäureester;

3. durch Wirkung der conc. Salzsäure, welche zum Ansäuern diente,
aus Itamalsäure,
„ Itaconsäure.

Nach den beschriebenen Versuchen sind nun die unter 2) zusammengefassten Reactionen ganz auszuschliessen, und unter den 3 bleibenden kommt die grösste

Wahrscheinlichkeit der letzten zu (aus Itaconsäure mit Salzsäure) insofern der Versuch mit Itaconsäure und Bromwasserstoff in völliger Uebereinstimmung damit zu stehen scheint; unterstützt wird diese Annahme noch durch die Beobachtung, dass eine Bildung der isomeren Lactonsäure nicht stattfindet, wenn zum Ansäuren statt der conc. Salzsäure verd. Schwefelsäure angewandt wird.

Schluss.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit sind also, kurz zusammengefasst, folgende:

1. Durch Einwirkung von Natriumaethylat auf den Isopropylparaconsäureaethylester entsteht die Isopropylitaconsäure, und daneben eine der Paraconsäure isomere Lactonsäure.

2. Aus der Isopropylitaconsäure wird durch trockene Destillation Isopropylcitraconsäuae, und aus dieser durch Behandeln mit Brom im Sonnenlicht oder mit Salpetersäure Isopropylmesaconsäure gebildet; in ihrem chemischen und grösstenteils auch in ihrem physikalischen Verhalten weisen die 3 isomeren isopropylsubstituirten Ita-, Citra- und Mesaconsäure ganz dieselben Beziehungen zu einander auf wie die niedrigen Homologen.

3. Durch Erhitzen mit Wasser geht die Isopropylcitraconsäure bei 100° sehr langsam, schneller bei 160° in die Isopropylitaconsäure über; auch durch Kochen mit Natronlauge wird die Isopropylcitraconsäure, sowie die Isopropylmesaconsäure, wenngleich letztere weniger glatt, rasch und weniger vollständig, in Isopropylitaconsäure umgelagert.

4. Bei der Reduction mit Natriumamalgam gehen die Isopropylitaconsäure ziemlich schwer (nur in saurer Lösung), die Isopropylcitraconsäure und die Isopropylmesaconsäure etwas leichter, in ein und dieselbe Isobutylbernsteinsäure über.

5. Die Isopropylitaconsäure liefert beim Erhitzen mit Bromwasserstoff (conc.) im Rohr auf 100° unter

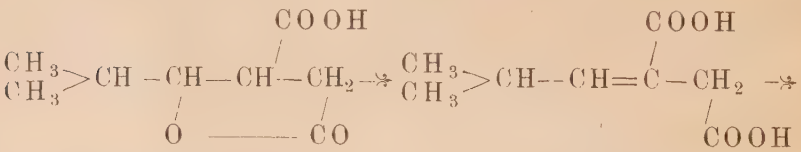
Zersetzung eine Säure, die höchst wahrscheinlich mit der isomeren Lactonsäure identisch ist.

6. Die isomere Lactonsäure scheint bei dem Ansäuren des Reactionsproducts von der Natriumaethylatbehandlung aus der Itaconsäure durch Wirkung der conc. Salzsäure zu entstehen.

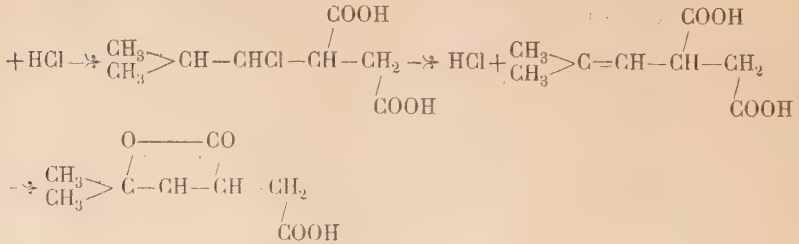
7. Die isomere Lactonsäure zeichnet sich aus durch eine ausserordentlich grosse Beständigkeit des Lactonringes: sie destillirt unzersetzt und beim Behandeln ihres Esters mit Natriumaethylat geht sie nicht in eine andere Säure über.

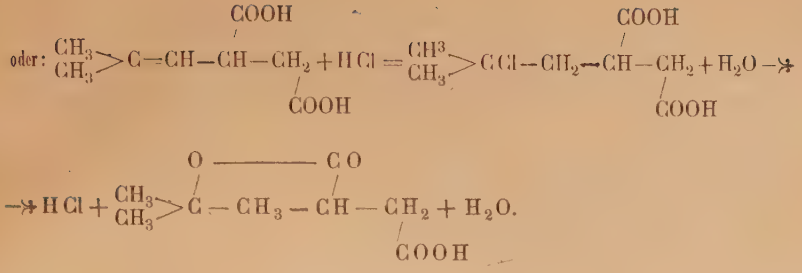
8. Ueber die Constitution der isomeren Lactonsäure lassen sich bis jetzt erst Vermutungen aussprechen, die aber gleichwohl einen gewissen Grad von Wahrscheinlichkeit haben.

Die Säure muss noch dieselbe Kohlenstoffkette enthalten wie die Paraconsäure, da die Reactionen, welchen sie ihre Entstehung verdankt, keine tiefgreifenden Veränderungen hervorrufen können. Eine Wanderung der Carboxylgruppen ist also ausgeschlossen; dagegen wäre eine Verschiebung der Lactonbildung um ein Kohlenstoffatom nach rückwärts wohl denkbar, etwa nach folgendem Schema:



Isopropylparaconsäure. Isopropylitaconsäure.





Es würde demnach die erst gebildete Itaconsäure sich mit Halogenwasserstoff zu einem Additionsproducte vereinigen, das entweder wieder Halogenwasserstoff abspaltet unter Bildung einer neuen ungesättigten Säure, in welcher die Doppelbindung um ein C-atom nach rückwärts gerückt ist, und die dann, ganz wie die Brenzterebinsäure, sich unter Wirkung des Halogenwasserstoffs sofort zu der isomeren Lactonsäure umlagert, oder aber das Halogenadditionsproduct der Itaconsäure spaltet Halogenwasserstoff ab, um ihn sofort wieder in der Art anzulagern, dass das Halogen an das tertiäre C-atom zu stehen kommt, in der Art wie das Isobutylchlorür sich in das tertiäre Butylchlorür umlagert: und die neue halogensubstituirte Säure gibt unter der Einwirkung des Wassers die entsprechende Lactonsäure.

Wenn sich diese Formel auch noch nicht beweisen lässt, so repräsentirt sie doch die einfachste Umlagerung, durch welche man zu einer, den vier anderen Säuren, der Isopropylparaconsäure und der Ita-, Citra- und Mesaconsäure, isomeren Lactonsäure gelangen kann.

Die Isonerieverhältnisse werden aber wohl durch eine eingehendere Untersuchung, welche der Verfasser schon begonnen hat, weiter aufgeklärt werden können.

Lebenslauf.

Ich, Arthur Warrener Burwell, wurde am 26. August 1867 zu Rock Island, Kreis Rock Island im Staate Illinois der vereinigten Staaten von Nordamerika, geboren. In den Jahren 1873—1881 besuchte ich die Public Schools zu Marshall und Battle Creek (Staat Michigan). Sodann studirte ich bis Juni 1884 auf der Grammar School zu Cleveland (Ohio) und drauf bis Januar 1887 auf der High School derselben Stadt. Von 1885—87 bekleidete ich die Stelle eines Assistenten bei Prof. H. C. Foote an der High School zu Cleveland. In den Jahren 1886—88 war ich Assistent desselben Professors an dem Homoeopathic Medical College.

Zugleich war ich von 1887—89 Demonstrator of Chemistry an demselben Institut.

Während dieser Zeit, im Oktober 1887, legte ich das pharmaceutische Staats-Examen ab. Frühjahr 1889 trat ich in eine Bromfabrik in Canton (Ohio) ein. Im Herbst desselben Jahres siedelte ich nach Deutschland über zum Zwecke des Besuches der Universität Strassburg, an welcher ich bis jetzt immatriculirt gewesen bin. Meine akademischen Lehrer daselbst waren:

in Chemie: Fittig, Rose, Wolff;
in Physik: Kohlrausch, Wiener;
in Mineralogie: Bücking, Linck;
in Botanik: Zacharias, Wortmann;
in pharmaceutischer Chemie: Flückiger.

Seit December 1890 bin ich auf den gütigen Vorschlag von Herrn Professor Fittig als Hülfsassistent am hiesigen chemischen Institut angestellt.

Allen diesen Herren spreche ich für die Unterstützung, welche mir dieselben bei meinen Studien gewährt haben, meinen innigsten Dank aus.